

Streszczenie rozprawy doktorskiej
”Teoretyczne badania struktury elektronowej i wybranych własności stopów o wysokiej entropii konfiguracyjnej”

Stopy o wysokiej entropii konfiguracyjnej (HEA - *high entropy alloys*) często określane są mianem ”szkieł metalicznych z uporządkowaną strukturą krystaliczną”, ze względu na ich unikalne własności fizyko-chemiczne. Pomimo wysokiego stopnia nieporządku chemicznego te wieloatomowe układy krystalizują najczęściej w prostych strukturach krystalicznych. W niniejszej rozprawie doktorskiej prezentowane są wyniki modelowania własności fizycznych wybranych stopów o wysokiej entropii konfiguracyjnej zawierających atomy metali przejściowych. Badania teoretyczne przeprowadzono w oparciu o obliczenia struktury elektronowej wykonane przy użyciu metody Korringi-Kohna-Rostokera, gdzie wpływ nieporządku chemicznego został uwzględniony w przybliżeniu koherentnego potencjału (CPA - *coherent potential approximation*). KKR-CPA jest jedną z dobrze ugruntowanych technik *ab initio*, która pozwala w sposób samouzgodniony przeprowadzać obliczenia struktury elektronowej układów z silnie zaznaczonym nieporządkiem chemicznym. Spośród wielu znanych grup układów HEA, wybrano dwie rodziny stopów : (i) nadprzewodzące układy TaNbHfZrTi z przeważającą zawartością pierwiastków *4d* i *5d* oraz (ii) magnetyczne stopy CrCoFeNiAl, zawierające w większości metale *3d* i charakteryzujące się strukturalnymi przejściami fazowymi związanymi ze zmianami stężeń poszczególnych pierwiastków.

Dane doświadczalne pochodzące z pomiarów układu $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$ wskazują na konwencjonalny mechanizm nadprzewodnictwa, gdzie oddziaływania pomiędzy elektronami i drganiami sieci krystalicznej są źródłem przyciągającego oddziaływania między elektronami. Stała sprzężenia elektron-fonon, jeden z podstawowych parametrów charakteryzujących nadprzewodniki klasyczne, została obliczona dzięki wyodrębnieniu wkładu elektronowego i fononowego. Do obliczenia czynnika elektronowego wykorzystano metodę RMTA (*Rigid Muffin Tin Approximation*), uśredniając atomowe współczynniki McMillana-Hopfielda zgodnie z koncentracjami poszczególnych pierwiastków składowych. Wkład fononowy oszacowano przy pomocy przybliżenia średniej masy atomowej oraz doświadczalnej temperatury Debye’a. Teoretyczna stała sprzężenia elektron-fonon pozostaje w dobrej zgodności z wartością uzyskaną na podstawie doświadczalnego współczynnika ciepła właściwego. Przeprowadzono również analizę zależności pomiędzy wartością pseudopotencjału kulombowskiego i temperaturą krytyczną T_c . Obliczenia elektronowych relacji dyspersji za pomocą techniki pasm zespolonych wykazały słabe

rozmycie pasm elektronowych na skutek nieporządku chemicznego, szczególnie w pobliżu energii Fermiego. Z kolei wyniki symulacji wpływu zewnętrznego ciśnienia hydrostatycznego na elektronową strukturę pasmową uwidoczniły subtelne zmiany topologii powierzchni Fermiego, zinterpretowane jako przejście Lifshitz. Pełna analiza związku pomiędzy ciśnieniem a stałą sprzężenia elektron-fonon wymagała opracowania metody umożliwiającej wyznaczenie zmian temperatury Debye'a spowodowanych zmniejszaniem objętości komórki elementarnej. Zaproponowany schemat obliczeń, w części bazujący na parametrach, które można uzyskać eksperymentalnie (między innymi parametr Grüneisena γ_G przy ciśnieniu atmosferycznym, moduł sprężystości B i współczynnik rozszerzalności cieplnej α_V), został z powodzeniem przetestowany na przykładzie Ta i Nb. Przy założeniu zróżnicowania wartości pseudopotencjału kulombowskiego związanego z wpływem ciśnienia, uzyskano dobrą zgodność teoretycznej funkcji $T_c(P)$ z krzywą doświadczalną. Ponieważ w rzeczywistych wieloatomowych stopach HEA obecna jest dystorsja sieci krystalicznej spowodowana istotnymi różnicami w promieniach atomowych pierwiastków składowych, przeprowadzono jej symulację poprzez relaksację położeń atomów w reprezentatywnych superkomórkach $3 \times 3 \times 1$. Wykorzystanie średniej wartości stałych sprzężenia elektron-fonon uzyskanych dla modeli superkomórek z dystorsją pozwoliło na lepsze odwzorowanie eksperymentalnej temperatury krytycznej przy użyciu wartości pseudopotencjału kulombowskiego bardziej zbliżonej do standardowej wartości 0.13.

W drugiej części rozprawy poświęconej rodzinie stopów o wysokiej entropii konfiguracyjnej CrCoFeNiAl opisano wyniki badań teoretycznych stabilności, preferencji faz krystalicznych oraz własności magnetycznych, co wymagało przeprowadzenia obliczeń KKR-CPA z uwzględnieniem polaryzacji spinowej. Na tej podstawie uzyskano wartości całkowitych (na komórkę elementarną) oraz atomowych momentów magnetycznych w funkcji koncentracji poszczególnych pierwiastków. Obliczenia uwidoczniły interesującą tendencję do antyrównoległego ustawienia momentów magnetycznych Cr w stosunku do momentów magnetycznych pozostałych pierwiastków $3d$ oraz korelację tego efektu z preferencją struktur krystalicznych. Obliczenia energii formowania rozpatrywanych stopów pozwoliły na określenie preferowanych faz krystalicznych. Dodatkowo, dla wybranych układów możliwe było oszacowanie, za pomocą metody wspólnej stycznej, zakresu stężeń w których może występować współistnienie dwóch faz.